

(19) 世界知识产权组织
国际局



(43) 国际公布日:
2004年1月8日(08.01.2004)

PCT

(10) 国际公布号:
WO 04/003100 A1

(51) 国际分类号⁷: C09K 5/08
(21) 国际申请号: PCT/CN03/00507
(22) 国际申请日: 2003年6月30日(30.06.2003)
(25) 申请语言: 中文
(26) 公布语言: 中文
(30) 优先权:
02137876.2 2002年7月1日(01.07.2002) CN
02137877.0 2002年7月1日(01.07.2002) CN
02137954.8 2002年7月15日(15.07.2002) CN

(74) 代理人: 南京知识律师事务所(NANJING LAW OFFICE OF INTELLECTUAL PROPERTIES); 中国江苏省南京市广州路177号2楼B座, Jiangsu 210024 (CN)。

(81) 指定国(国家): AT, AU, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, ES, FI, GB, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KG, KR, KZ, LU, MA, MX, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SE, SG, SK, TJ, TM, TR, UA, US, VN, YU, ZA

(84) 指定国(地区): 欧亚专利(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲专利(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR)

(71) 申请人(对除美国以外的所有指定国): 南京大学(NANJING UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省南京市汉口路22号南京大学科技处, Jiangsu 210093 (CN)。

根据细则4.17的声明:

• 发明人资格(细则4.17(iv))仅对美国

(72) 发明人;及

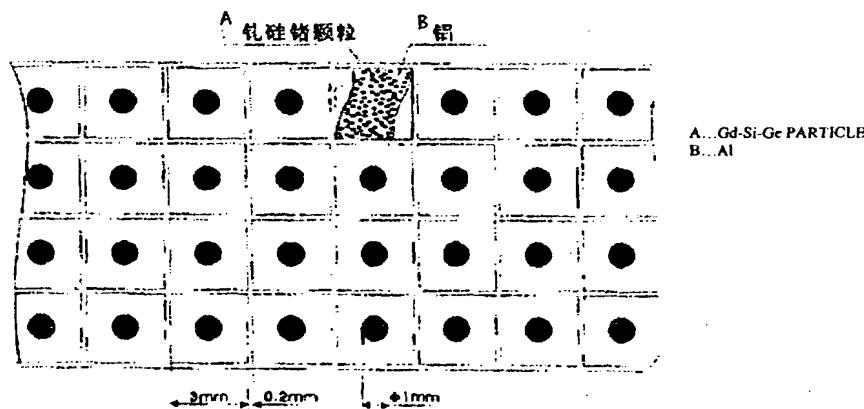
(75) 发明人/申请人(仅对美国): 卢定伟(LU, Dingwei) [CN/CN]; 中国江苏省南京市汉口路22号南京大学物理系, Jiangsu 210093 (CN)。

本国际公布:
— 包括国际检索报告。

所引用双字母代码和其它缩写符号, 请参考刊登在每期PCT公报期刊起始的“代码及缩写符号简要说明”。

(54) Title: A MOULDING PROCESS OF COMPOSITE MATERIAL INCLUDING HIGH-THERMAL-CONDUCTOR AND ROOM-TEMPERATURE MAGNETIC REFRIGERANT

(54) 发明名称: 高热导复合室温磁制冷材料的成型和制备方法



(57) Abstract: A moulding process of composite material including high-thermal-conductor and room-temperature magnetic refrigerant comprises the steps of nesting magnetic refrigerant with high-thermal-conductor and connecting them mutually, especially making the room-temperature magnetic-thermal-conductor into sheet, strip or filament, inserting the high-thermal-conductors' sheet, strip or filament in the room-temperature magnetic refrigerant's sheet or filament and connecting them fully. This invention has solven the application of the room-temperature magnetic-thermal-conductor, particularly the application of the room-temperature magnetic-thermal-conductor which is lower thermal-conductor, easier oxidation and powdering. The invention utilizes the high thermal-conductor to solve the problem of room-temperature magnetic refrigerant which is poor in conventional heat exchange, meanwhile decreases the loss of the magnetic-thermal effect.



(57) 摘要

高热导复合室温磁制冷材料的成型和制备方法,磁制冷材料与高热导材料互相嵌套接触成型构成。尤其是将室温磁热材料制备成薄片、条状或丝状,在薄片或丝状室温磁制冷材料之间插上高热导材料,薄片、条或丝并充分接触。本发明解决了如何将室温磁制冷材料应用的问题,特别是低热导、易氧化和易粉化的室温磁制冷材料在室温磁制冷上的应用,利用高热导原材料的良好导热性能解决了室温磁制冷中换热慢的困难,同时磁热效应的损失较小。

高热导复合室温磁制冷材料的成型和制备方法

一、技术领域:

本发明涉及一类制冷工质材料的成型和制备,也涉及制冷工质材料增加热传导速度的方法和装置,特别是用于室温磁制冷材料的复合成型及制备方法,涉及将磁制冷原材料与高热导材料的重新组织与成型而成为复合型的室温磁制冷材料。该方法也适用于制作低温制冷机的磁性蓄冷材料。

二、背景技术:

现代社会的发展和生活质量的提高要求有舒适的环境,作为现代科学血液的制冷技术在近 200 年逐步发展和成熟,给人类的生活带来了舒适和享受、也给科学和技术提供了研究和使用的平台。因为人类能源有三分之一消耗在制冷上,因此制冷技术的状况对人类的生存极为重要。制冷技术主要有液体汽化制冷、气体膨胀制冷、吸附制冷、热电制冷、涡流管制冷、热声制冷、脉冲管制冷以及磁制冷等多种形式,但最流行的是液体汽化制冷。液体汽化制冷需要使用氟里昂,它不但破坏大气层上空的臭氧环境,而且还具有温室效应,因此制冷直接影响了能源的使用和环境的质量,研究和开发节能环保的新型制冷方式就非常迫切和意义重大。

磁制冷作为一种制冷方式在 1926 年就在科学上得以确认,它理论上具有最高的循环效率,而且没有压缩机,所以就成了物理学家梦寐以求的制冷方式。但后来的研究仅仅在极低温领域(绝对零度附近)获得成功,并且早已生产出了氦的磁制冷液化设备。在室温磁制冷部分则经历了太多的失败后长期停滞不前,一直没有什么进展。和低温下的磁制冷不同,室温磁制冷在循环方式、磁制冷工质以及磁场上都有特殊的要求,因此实现起来十分艰难。

1976 年,美国宇航局(NASA)的 Brown 使用钆板加混有水的酒精作蓄冷剂在超导磁场环境下首先实现了 38 度的温差,向人类显示了室温磁制冷的可能性。

1982 年,美国的 Barclay 和 Clayart 提出了主动式磁蓄冷器(AMR)的新概念,为实用化的室温磁制冷做了理论上的准备。

1990 年,美国能源部资助 NASA 和衣阿华大学 Ames 实验室开展基于 AMR 的室温磁制冷样机研究。在室温磁制冷材料研究上,他们于 1997 年发现钆硅锆合金具有超过钆的所谓巨磁热效应,给主动式磁蓄冷器找到了用武之地。在室温磁制冷机的研究上,经过近 8 年的艰苦摸索,1997 年人类第一台能长期高效运转的往复式室温磁制冷机宣告问世。其使用的制冷工质是金属钆球,直径在 0.1mm~0.3mm 之间,重量为 3 公斤,使用的超导磁场为 1.5~5 特斯拉,循环周

期为 6 秒, 运转了 1500 小时。在 5 特斯拉磁场下工作时热力学完善度达到 60%, 在 1.5 特斯拉磁场下工作时则大约为 20%。这项工作预示着室温磁制冷技术走向实用时代的来临。

室温磁制冷是制冷的必然发展之路, 它必将在不久的将来取代现行的制冷方式。一切与传统制冷方式相联系的空调、冰箱和其他制冷机将完成革命性的转变。但是, 室温磁制冷要走向市场首先需要解决效率问题、可靠性问题和经济性问题。随着室温磁制冷技术的逐步成熟, 全世界的制冷产业将彻底改变现有的产品结构, 其市场不可估量。制冷自 1997 年以来, 室温磁制冷就开始了实用化研究。由于室温磁制冷要求的竞争对象和参照标准是传统的蒸汽压缩式制冷, 因此不但要求室温磁制冷具有价格的优势, 而且也要求有小的体积和高的工作效率。对于这样的问题, 我们认为可以通过提高运行速度、寻找具有大磁热效应的室温磁制冷材料和增加磁场强度等方式来解决。因为室温磁制冷还使用流体与室温磁制冷材料交换热量, 这就对室温磁制冷材料的成型提出了要求。我们就是针对室温磁制冷这样的工作情况和要求提出本室温磁制冷材料成型发明专利。

三、发明内容:

本发明是提供复合磁制冷工质材料的成型和制备, 以达到增加室温磁制冷的制冷量, 改善换热效果, 减缓工质的氧化速度、提高其使用寿命等目的。本发明的目的还在于以放大的方法来增加室温磁制冷的制冷量和提高室温磁制冷的效率。

室温磁制冷工质原材料: 具有磁热效应的材料, 典型的如钆金属、镧铝合金、钆硅锆合金、锰铁磷砷合金和镧铁硅合金等, 也包括陶瓷类室温磁热效应材料, 如钙钛矿结构的镧钙锰氧材料, 其工作温度为: 20K~330K。

本发明的关键是室温磁制冷效应原材料与高热导原材料互相嵌套紧密接触成型, 构成具有高热导的复合室温磁制冷工质材料。

本发明所述的高热导原材料还包括人工设计的晶体、陶瓷等材料。如特殊的可使用金刚石粉末材料。

第一种方式是: 嵌入式, 将室温磁制冷原材料通过切削、粉碎、球磨、等离子喷涂或者其他机械加工等多种方式加工成大小合适的微形球, 其最小尺寸应该大于 0.001 毫米, 当然其它不规则形状并没有超出本发明的范围。具体方案如下:

- 1、 将铝或者铜或者银或者其他高热导的原材料 (该材料的熔点必须低于室温磁制冷工质) 在真空或者惰性气氛保护下加温到其熔点而熔化成液体 (如果该金属的氧化性不强则可以用不用真空或者惰性气体保护), 然后放入室温磁制冷工质微型球。如果磁制冷工质的熔点低于高热导材料的熔点, 则将磁制冷材料和热导材料的位置对调, 再重复上面的过程。

- 2、 将该充满磁制冷材料微型球的液体 (通常是金属液体) 在真空或者惰

性气氛环境下冷却成固体。这时该复合材料的内部具有类似水泥石子混凝土的内部结构。

3、 将该固体通过机械等办法再加工成直径小于 1mm 或者更小的各种形状的小颗粒，如小球。或者为厚度小于 1mm 的片；或者为直径小于 1mm 的丝线。

4、 该小颗粒复合材料如果容易氧化，可以在其表面再镀上一层防氧化的金属。将该小球充填到室温磁制冷机器中压紧就可以用于室温磁制冷的用途了。

5、 该原材料微粒也可以取细丝形状，细丝的直径大于 0.001mm。

本发明所述的另一种复合室温磁制冷材料，它是由材料片单元叠压而成，材料片单元与材料片单元之间设有凸点，使材料片单元与材料片单元之间形成流体流动的通道。

所述的材料片单元包括上下两层金属皮，在金属皮之间填充有液态导热剂，该导热剂中填充有超顺磁性或铁磁性室温磁制冷工质微粒，上下两层金属皮被分成若干小区域间隔地压死，使金属皮中间形成一个一个相互不通的小区间。

所述的超顺磁性或铁磁性室温制冷工质微颗粒的粒径尺寸大于 0.0001 毫米。

所述的金属皮的厚度小于 0.1 毫米，材料片单元的厚度小于 1 毫米，或者更小。

所述的凸点的高度不大于材料片单元的厚度。

为了保证材料片之间通道可以顺利地通过流体，在材料片单元之间 撒上直径为 0.1—1 毫米的球形金属粉。

所述的金属皮为铜皮或其他高热导金属皮。

所述的材料片单元相互叠压后的片簇厚度为 1—100 毫米，材料片单元间形成流体可以流动的通道。

所述的室温磁制冷材料的制造方法， 将超顺磁性或铁磁性室温磁制冷工质通过粉碎、球磨、等离子喷涂或机床加工成粒径不小于 0.0001 毫米的粉末；准备好厚度小于 0.1 毫米的金属皮；将制冷工质粉末加入到液态导热剂中，再将含有制冷工质的液态导热剂密封在两金属皮之间，压紧使之形成厚度小于 1 毫米的材料片单元；将材料片单元中的两金属皮分区域间隔性地压死，使金属皮间形成一个一个互不相通的小区间；将材料片单元叠压成片簇，在材料片单元之间设有凸点，使材料片单元之间形成有流体流动的通道。所述的金属皮采用铜皮或其他高热导金属皮。所述的材料片单元之间设置的凸点为厚度不大于材料片单元厚度。在材料片单元之间撒上粒径为 0.1—1 毫米的球形金属粉。材料片单元叠压形成的片簇厚度为 1—100 毫米。

本发明所述的复合室温磁制冷材料的成型与制备方法还包括：

该复合室温磁制冷材料把室温磁制冷原材料如钆或钆硅锆合金加工成很多的薄片。

该薄片的厚度或细丝的直径不超过 0.1mm, 在该薄片之间插上高热导材料薄片, 类似于不断重复的三明治结构。

该热导薄片的厚度与室温磁制冷原材料薄片的厚度大致在一个数量级, 根据不同材料相应地有所不同。

要求在该两种材料片之间保持充分而紧密的接触, 这样室温磁制冷材料的热量主要通过高热导材料与外界交换。

将该复合室温磁制冷材料进一步加工成球状、片状或者其它形状, 片状复合材料的表面必须垂直于内部原材料的平面, 片状复合材料的厚度小于 1mm 或者更小, 其它形状的复合材料的尺寸也要小于 1mm; 将该复合材料进行放氧化表面处理, 再填充入室温磁制冷机。

因为作为室温磁制冷材料代表的钆的热导系数跟高热导材料相差数十倍, 如果我们能够大幅度提高这种材料的导热系数, 或者减小材料的尺寸, 则循环周期将大大缩短, 单位时间内的制冷量将大大提高。减小材料的尺寸将引起换热流体流动阻力的大幅度提高, 因此对尺寸的减小就有所限制。在这个最小尺寸下, 我们希望对材料进行强化传热设计, 新的复合材料将传热转移到高热导材料上。虽然这样的复合材料在循环时单次磁热效应有所下降, 但因为高热导带来的快速循环的制冷效果将远远超过磁热效应的制冷量的下降。复合材料的典型结构如图 2 所示

本发明的有益效果: 室温磁制冷的基本工作原理是利用磁性材料进出磁场时具有的温度效应。因为一次净的温度效应较小, 需要将这样的温度效应通过有效的技术手段放大并且积累, 所以需要采用所谓的主动式磁蓄冷器来达到目的。在主动式磁蓄冷器中, 磁工质在制冷的同时还充当蓄冷器的角色, 需要与外界的流体传热来调节工质的温度变化, 本发明还具有如下特点:

- 1、 解决了如何将室温磁制冷材料用于室温磁制冷的问题, 特别是低热导、易氧化和易粉化的室温磁制冷材料在室温磁制冷上的应用
- 2、 完成了室温磁制冷材料与换热流体的隔绝, 防止了工质的氧化
- 3、 利用高热导原材料的良好导热性能解决了室温磁制冷中换热慢的困难, 同时磁热效应的损失较小。复合材料的高热导可以大大提高制冷循环的速度, 其制冷量的补偿结果将远远超过来自磁热效应降低的负面效果。这种材料的使用对于提高室温磁制冷的循环速度是很有成效的。因为复合成型后的材料彼此之间是点接触, 所以在强化热传导(高一个数量级)的同时, 并没有在高低温热源之间引入多少漏热损失

四、附图说明

图 1 是本发明所述的材料片单元的结构示意图。

图 2 是本发明所述的复合材料片结构示意图。

图 3 是本发明所述的图 2 结构的截面结构示意图

图 4 是本发明所述的复合球结构示意图

五、具体实施方式:

实施例 1:

本发明制作的室温磁制冷材料由厚度为 0.1 毫米的材料片单元叠压而成, 所形成的片簇的厚度为 5 毫米, 在每层材料片单元与材料片单元之间每隔 5 毫米设有直径为 1 毫米、高度为 0.05 毫米的小圆台, 使材料片单元之间形成有液体流动的通道。材料片单元由上下两层厚度为 0.01 毫米的铜皮构成, 在两层铜皮之间充满有液态的防氧化导热剂镓, 液态的防氧化导热剂镓中填充有室温磁制冷材料钆作为制冷工质, 制冷工质的粒径为 0.005 毫米, 每隔 3 毫米上下铜皮之间有压痕, 使铜皮中间形成一个个方形的互不相通的小区。其具体的制作工艺如下:

- 1、将室温磁制冷工质钆通过机床加工成小片、加水粉碎、和球磨或等离子喷涂或者机床直接加工等多种方式加工成合适大小的钆球, 其尺寸大于 0.005 毫米。

- 2、准备好厚度小于 0.01 毫米的铜皮。

- 3、在两铜皮之间紧密封入室温磁制冷工质钆球和防氧化导热剂镓, 钆球应该尽可能紧密。将这些材料压成厚度为 0.1 毫米的片。在所压片表面, 每隔 5 毫米是一个直径为 1 毫米高度为 0.05 毫米的小圆台。每隔 3 毫米距离, 将该铜片压死, 使得在铜皮中间出现一个一个方形的相互不通的小区。

- 4、将该材料片垒起成为片簇加压固定, 以保证必要的机械强度。不要加压过大, 为的是保证在片之间有流体可以流动的通道。片簇的厚度在为 5 毫米。

- 5、这样成型的室温磁制冷材料作适当剪裁, 就可以用于室温磁制冷机器了。具体的结构情况参见图 3 和图 2。

实施例 2:

室温制冷材料其结构和制造方法基本同于实施例 1, 所不同的是: 制冷工质选用超顺磁性室温制冷工质, 其粒径为 0.001 毫米, 材料片单元的厚度为 0.05 毫米, 在材料片单元之间撒上粒径为 0.05 毫米的球形金属粉, 材料片单元叠压后形成的片簇厚度为 90 毫米。

实施例 3:

室温磁制冷材料: 钆, 传热金属为铝

- 1、将室温磁制冷工质钆通过机械方式粉碎成合适大小的钆球, 其尺寸为 0.025 毫米。

- 2、在氩气氛保护下将铝加温到 940K 而熔化, 然后放入室温磁制冷工质钆。

- 3、在 940K 下将液体铝中和其中的钆压紧冷却。

4、 将该材料片用机械或其他办法加工成 0.25mm 的小球。如图 4 所示。

室温磁制冷材料：钆硅锆，传热金属为铜

1、 室温磁制冷工质钆通过机械方式粉碎成合适大小的钆球，其尺寸为 0.025 毫米。

2、 在氩气氛保护下将铜加温到使其熔化，然后放入室温磁制冷工质钆硅锆球粉。

3、 在液体铜中将其中的钆硅锆合金压紧冷却，并且和铜形成固体。

4、 将该材料片用机械或其他办法加工成 0.25mm 的小球。如图 4 所示。

实施例 4：

如图 2 所示，高热导复合室温磁制冷材料的成型和制作方法是把原来的室温磁热材料如钆块或钆硅锆合金块分割成很多尺寸小于或远小于 0.1mm 的薄片或细丝，在薄片或丝状的室温磁热材料之间插上与磁热材料尺寸相仿佛的高热导材料薄片或丝并充分接触，其加工方法是这样的：室温磁热材料如钆片或钆硅锆合金片展延后与铜或铝片（图中为铝片）交叉叠合，压实后切割成薄片或条状、丝状，室温磁热材料的热量主要通过高热导材料与外界交换。

切割成薄片可能会有一定的难度，本发明还提出一种钻孔方法进行成品制备，即将上述叠成的体块材料加工成蜂窝状。工作时在蜂窝孔内流淌着换热媒体。

钆片的厚度在 5-100 微米，铜片的厚度亦在 5-100 微米，钆片与铜片交替叠合，更好的实施方式是，钆片和铜片之间均夹有铝箔，并压紧，将此材料加温到 934K 以上，铝箔熔化使钆片和铜片保持更紧密的接触。

本发明便于在产业上应用。

权利要求

1、高热导复合室温磁制冷材料的成型和制备方法，其特征是室温磁制冷效应材料与高热导材料互相嵌套接触成型，构成复合的室温磁制冷工质材料。

2、由权利要求 1 所述的磁制冷材料的成型和制备方法，其特征是将该室温磁制冷效应材料通过粉碎、球磨等离子喷涂或者其他机械加工等多种方式加工成大小合适的颗粒、片状或丝状，其最小截面的尺寸大于 0.001 毫米，嵌入高热导材料；如果磁制冷材料的熔点低于高热导材料的熔点，上面的两种材料的位置应该互换。

3、由权利要求 1 所述的磁制冷材料的成型和制备方法，其特征是它是由多个材料片单元叠压而成，材料片单元与材料片单元之间设有凸点，使材料片单元与材料片单元之间形成流体流动的通道，所述的材料片单元包括上下两层金属皮，在金属皮之间填充有液态导热剂，该导热剂中混合有超顺磁性或铁磁性室温磁制冷工质颗粒、片或丝，上下两层金属皮间隔地压死封闭，使金属皮中间形成一个一个相互不通的小区间。

4、由权利要求 1 所述的磁制冷材料的成型和制备方法，其特征是室温磁热材料制备成薄片、条状或丝状，在薄片或丝状室温磁制冷材料之间插上高热导材料，薄片、条或丝并充分接触。

5、由权利要求 2 所述的磁制冷材料的成型和制备方法：其特征是选择与室温磁制冷材料的熔点有差别的高热导的金属或合金材料，在真空或者惰性气氛保护下将较低熔点的材料加热熔化，然后放入较高熔点的材料；将该充满高熔点材料的金属液体在真空或者惰性气氛环境下冷却成固体，将该固体通过机械等办法再加工成直径小于 0.5mm 的小球。

6、由权利要求 3 所述的磁制冷材料的成型和制备方法：其特征在于：将超顺磁性或铁磁性室温磁制冷工质通过切削、粉碎、球磨、等离子喷涂或其他机械或物理、化学方法加工成粒径大于 0.0001 毫米的颗粒；准备好金属皮；将制冷工质粉末加入到液态导热剂中，再将含有制冷工质的液态导热剂密封在两金属皮之间，压紧使之形成厚度小于 0.1 毫米的材料片单元；将材料片单元中的两金属皮间隔性地压死，使金属皮间形成一个一个互不相通的小区间；将材料片单元叠压成片簇，在材料片单元之间设有凸点，使材料片单元之间形成有流体流动的通道。所述的金属皮采用铜皮。所述的材料片单元之间设置的凸点为厚度不大于材料片单元厚度的金属片或在材料片单元之间撒上粒径为 0.1—1 毫米的球形金属粉，材料片单元叠压形成的片簇厚度为 1—100 毫米。

7、由权利要求 3 所述的磁制冷材料的成型和制备方法，其特征是所述的金属皮的厚度小于 0.1 毫米，材料片单元的厚度小于 0.2 毫米，材料片单元相互叠

压后的片簇厚度为 1—100 毫米，材料片单元间形成流体可以流通的通道。

8、由权利要求 3 所述的磁制冷材料的成型和制备方法，其特征是所述的凸点为厚度不大于材料片单元厚度的金属片，在材料片单元之间撒上直径为 0.1—1 毫米的球形金属粉。

9、由权利要求 4 所述的磁制冷材料的成型和制备方法，其特征是钎片的厚度在 5-100 微米，铜片的厚度亦在 5-100 微米，钎片与铜片交替叠合。

10、由权利要求 4 所述的磁制冷材料的成型和制备方法，其特征是所述的钎片和铜片之间均夹有铝箔，并压紧，将此材料加温到 934K 以上，铝箔熔化使钎片和铜片保持更紧密的接触。

11、由权利要求 10 所述的磁制冷材料的成型和制备方法，其特征是所述的压紧的钎片和铜片簇制备成蜂窝状。

12、由权利要求 5 所述的磁制冷材料的成型和制备方法，其特征是在所述的小球表面镀上一层防氧化的金属。

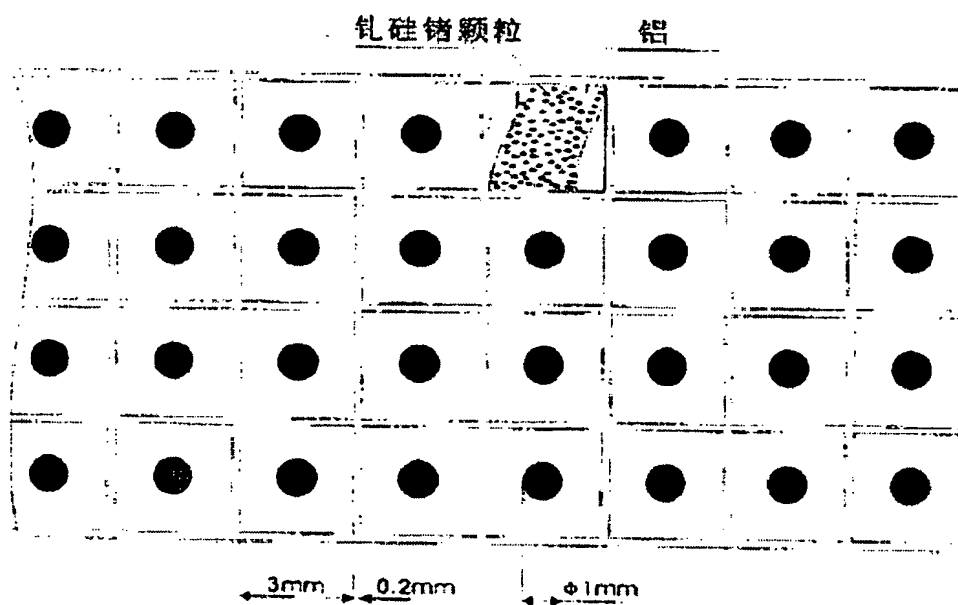


图 1

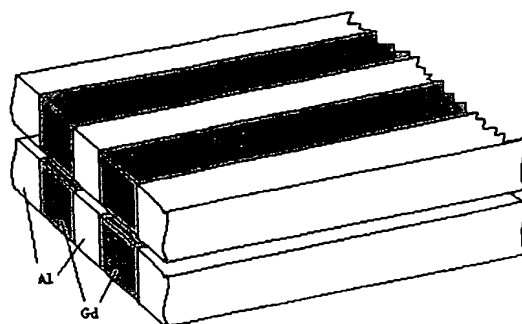


图 2

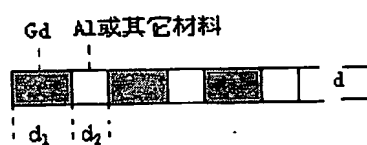


图 3

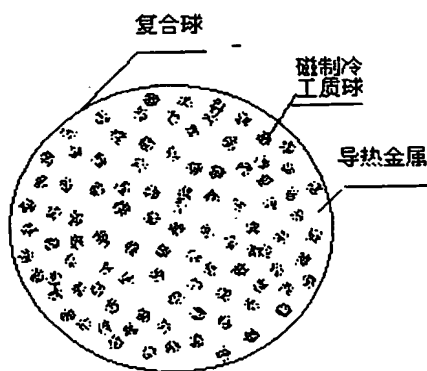


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN03/00507

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC⁷ C09K5/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC⁷ C09K5, F25B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI EPODOC PAJ CNPAT

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN1090313A (Beijing Technology University) 03.AUG.94 (03.08.94) whole document	1 - 12
Y	US5124215 (Tokyo Institute of Technology) 23.JUN.92 (23.06.92) whole document	1 - 12
Y	US4985072 (Kabushiki Kaisha Toshiba) 15.JAN.91 (15.01.91) whole document	1 - 12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11.AUG.2003 (11.08.03)

Date of mailing of the international search report

14 AUG 2003 (14.08.03)

Name and mailing address of the ISA/CN
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District,
100088 Beijing, China
Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer

Zhou Yongyi

Telephone No. 86-010-62093865

周勇毅印

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/CN03/00507

CN1090313	03.08.94	None	
US5124215	23.06.92	JP60204852	16.10.85
		FR2562082	04.10.85
US4985072	15.01.91	EP0217347	08.04.87
		JP62077438	09.04.87

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN03/00507

A. 主题的分类

IPC⁷ C09K5/08
按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类体系和分类号)

IPC⁷ C09K5、F25B

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称和, 如果实际可行的, 使用的检索词)

WPI EPODOC PAJ CNPAT

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求编号
------	-------------------	-----------

Y	CN1090313A (北京科技大学) 1994 年 8 月 3 日 (03.08.94) 全文	1 - 12
---	--------------------------------------------------	--------

Y	US5124215 (Tokyo Institute of Technology) 1992 年 6 月 23 日 (23.06.92) 全文	1 - 12
---	----------------------------------------------------------------------------	--------

Y	US4985072 (Kabushiki Kaisha Toshiba) 1991 年 1 月 15 日 (15.01.91) 全文	1 - 12
---	-----------------------------------------------------------------------	--------

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的专用类型:

"A" 明确叙述了被认为不是特别相关的一般现有技术的文件

"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先的申请或专利

"L" 可能引起对优先权要求的怀疑的文件, 为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件

"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

"T" 在申请日或优先权日之后公布的在后文件, 它与申请不相抵触, 但是引用它是为了理解构成发明基础的理论或原理

"X" 特别相关的文件, 仅仅考虑该文件, 权利要求所记载的发明就不能认为是新颖的或不能认为是有创造性

"Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 权利要求记载的发明不具有创造性

"&" 同族专利成员的文件

国际检索实际完成的日期
11.8 月 2003 (11.08.03)

国际检索报告邮寄日期
14. 8th 2003 (14.08.03)

国际检索单位名称和邮寄地址
ISA/CN
中国北京市海淀区西土城路 6 号(100088)

传真号: 86-10-62019451

授权官员

周勇毅

电话号码: 86-10-62093865



国际检索报告

关于同族专利成员的情报

国际申请号

PCT/CN03/00507

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利成员	公布日期
CN1090313	03.08.94	无	
US5124215	23.06.92	JP60204852	16.10.85
		FR2562082	04.10.85
US4985072	15.01.91	EP0217347	08.04.87
		JP62077438	09.04.87